

10/526904
PCT/JP 2004/000654

Rec'd PCI/PTO 07 MAR 2005

26. 1. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

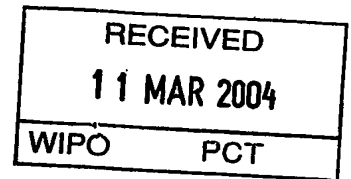
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月27日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-017254

[ST. 10/C]: [JP 2003-017254]

出 願 人
Applicant(s): 大日精化工業株式会社
浮間合成株式会社

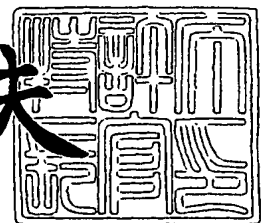


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 DN0301101

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/06
C08L 75/04
A63B 37/12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

【氏名】 小城 義尚

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

【氏名】 中村 進

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

【氏名】 佐藤 泰之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 大日精化工業株式会社内

【氏名】 高橋 伸

【特許出願人】

【識別番号】 000002820

【氏名又は名称】 大日精化工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000238256

【氏名又は名称】 浮間合成株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077698

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107788

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 広志

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0106762

【包括委任状番号】 0106764

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】** ゴルフボールカバー材用熱可塑性ポリウレタン**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 (A) 高分子ポリオール、(B) 1, 3-プロパンジオールおよび(C) ポリイソシアネートを反応させて得られるポリウレタンであって、(B) 1, 3-プロパンジオールがポリウレタン中に占める割合が 1 ~ 3 0 重量%であることを特徴とするゴルフボールカバー材用熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 2】 (B) 1, 3-プロパンジオールと他の活性水素含有低分子化合物を併用する請求項 1 に記載のゴルフボールカバー材用熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 3】 (A) 高分子ポリオールが、少なくともポリシロキサンポリオールあるいは変性ポリシロキサンポリオールを含む請求項 1 または 2 に記載のゴルフボールカバー材用熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 4】 2 3 ℃での反発弾性率が 5 0 ~ 9 0 %である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のゴルフボールカバー材用熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 5】 0 ℃での反発弾性率が 2 3 ℃における反発弾性率の 0. 6 倍以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のゴルフボールカバー材用熱可塑性ポリウレタン。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のゴルフボールカバー材用熱可塑性ポリウレタンをポリマー成分として含有することを特徴とするゴルフボールのカバー成形用組成物。

【発明の詳細な説明】**【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、ゴルフボールのカバー材に用いられる高反発弾性率を有し、かつ温度変化による反発弾性率の変化が小さい熱可塑性ポリウレタンおよびそれを用いたゴルフボールのカバー成形用組成物に関する。

【0 0 0 2】**【従来の技術】**

ポリウレタンは、高強度で、耐摩耗性、耐屈曲性などに優れた特性を有し、従来から耐圧ホース、パッキン、コンベアーベルトや靴底などの用途に使用されている。

一方、近年、スピン特性、飛び性能、打撃の感触、耐久性、量産性などの点から、マルチピースゴルフボールのカバー材として熱可塑性ポリウレタンが使用されるようになってきている（特許文献 1 ～ 4 参照）。

しかしながら、従来の熱可塑性ポリウレタンは、反発弾性は余り小さくなく、更に、温度による変化も大きく、特に外気温が低い場合に反発性が著しく低下するという欠点があり、改善が要望されている。

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】

特開平 6 - 1 8 2 0 0 2 号公報

【特許文献 2】

特開平 9 - 2 7 1 5 3 8 号公報

【特許文献 3】

特開平 1 1 - 1 7 8 9 4 9 号公報

【特許文献 4】

特開平 1 1 - 2 5 3 5 8 0 号公報

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、従来の熱可塑性ポリウレタンの上記欠点が改良されたマルチピースゴルフボールのカバー材用の熱可塑性ポリウレタンを提供することである。

本発明者らは、上記目的を達成するため種々検討した結果、高分子ポリオールとともに 1, 3 - プロパンジオールを活性水素含有成分として使用した熱可塑性ポリウレタンは、高反発弾性を有し、かつ、低温度域での反発弾性の低下の小さい、即ち、外気温の変化による反発弾性の変化が少ない特徴を有していることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、(A) 高分子ポリオール、(B) 1, 3-プロパンジオールおよび(C) ポリイソシアネートを反応させて得られポリウレタンであって、(B) 1, 3-プロパンジオールがポリウレタン中に占める割合が1～30重量%であることを特徴とするゴルフボールカバー材用の熱可塑性ポリウレタンおよびゴルフボールのカバー成形用組成物である。

【0006】**【発明の実施の形態】**

次に好ましい発明の実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

本発明はコアとカバーとからなるマルチピースボールのカバーを形成するカバー材用熱可塑性ポリウレタンに関し、ポリウレタンの活性水素含有成分の一つとして1, 3-プロパンジオールを含むことが特徴である。

【0007】

マルチピースゴルフボールは、反発弾性に優れたシス1, 4-ポリブタジエン架橋物などのコアにポリウレタンなどのカバー材からなるカバーを被覆してなる構造を有し、コアおよび一層のカバーからなるツーピースゴルフボールやこれにさらにカバーを被せた二層のカバーを有するスリーピースゴルフボールなどが使用されている。本発明の熱可塑性ポリウレタンは上記の如きゴルフボール（ソリッドゴルフボール）のカバーを形成するカバー材用のポリマー成分として使用される。

【0008】

ポリウレタンは、通常ポリオールなどの活性水素含有成分とポリイソシアネートを反応させて得られるが、本発明の熱可塑性ポリウレタンは活性水素含有成分として高分子ポリオールと1, 3-プロパンジオールを、必要により1, 4-ブタンジオールなどの低分子グリコールとともに使用して得られるものである。

【0009】

本発明において使用される高分子ポリオールは、ポリウレタンの製造に従来から使用されている公知のものがいずれも使用できるが、数平均分子量（末端基定

量法による)が1,000~10,000のものが好ましい。また高分子ポリオールとしては、ポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリラクトン系ポリオール、ポリシロキサンポリオールなどが挙げられる。

【0010】

ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、二塩基酸(例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸、ピメリン酸、スベリン酸、グルタコン酸、アゼライン酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸、 α -ハイドロムコン酸、 β -ハイドロムコン酸、 α -ブチル- α -エチルグルタル酸、 α , β -ジエチルサクシン酸など)またはそれらの無水物とグリコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール;ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、シクロヘキサン-1,4-ジオール、などの脂環族グリコール;キシリレングリコールなどの芳香族グリコール)あるいはC1~C18のアルキルジエタノールアミンなどのアルキルジアルカノールアミンなどとを縮重合させて得られたもので、例えば、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペートなどの縮合系ポリエステルポリオールなどがある。

【0011】

ポリラクトン系ポリオールとしては、例えば、前記ジオール類などを開始剤としてラクトンを開環重合させて得られるポリラクトンジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリメチルバレロラクトンジオールなどのラクトン系ポリエステルジオールなどが挙げられる。

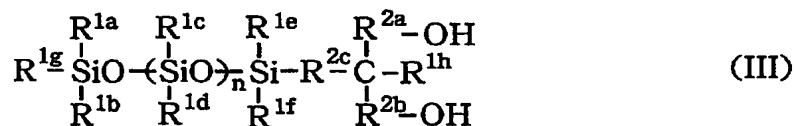
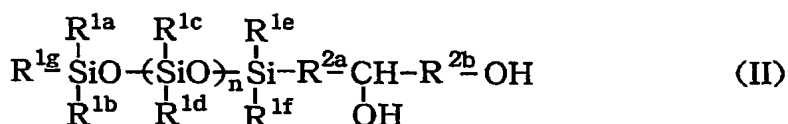
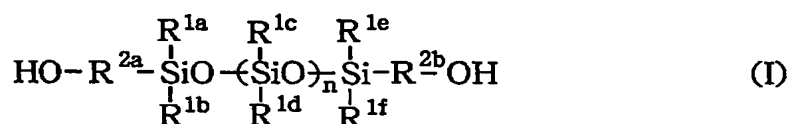
【0012】

ポリエーテル系ポリオールとしては、例えば、ポリテトラメチレングリコールエーテル、ポリエチレングリコールエーテル、ポリプロピレングリコールエーテルなどのホモポリエーテルポリオールおよび異種のアルキレンオキシドのコポリエーテルポリオールなどが挙げられる。

ポリカーボネート系ポリオールとしては、例えば、ポリ 1, 6-ヘキサンカーボネートジオール、ポリ 1, 4-ブチレンカーボネートジオールなどが挙げられる。

【0013】

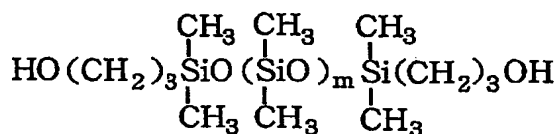
ポリシロキサンポリオールは、公知のものが使用できるが、下記一般式 (I)、(II)、(III) で表される活性水素含有ポリシロキサンなどが挙げられる。



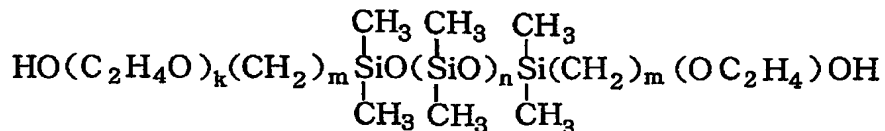
(上記式中の、R^{1a}～R^{1h}は各々独立して、炭素数 1～8 のアルキル基またはアール基を、R^{2a}～R^{2c}は各々独立して、アルキレン基あるいはエステル結合もしくはエーテル結合を有する二価の置換基を、n は 1～300 程度の整数をそれぞれ表す。)

【0014】

上記の如き水酸基含有ポリシロキサンの具体例としては、例えば下記のポリシロキサンが挙げられる。

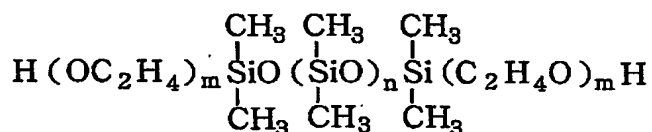


(m = 1~300)

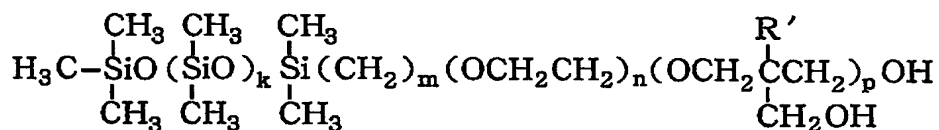


(k = 1~300、m = 2~6、n = 1~300)

【0015】

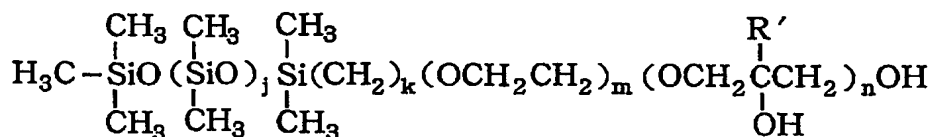


(m = 1~300、n = 1~300)



(k = 1~300、m = 0~5、n = 0~50、p = 1~3、

R' = H またはアルキル基)



(j = 1~300、k = 0~5、m = 0~50、n = 1~3、

R' = 水素原子またはアルキル基)

【0016】

本発明で高分子ポリオールとともに使用する活性水素含有成分は1, 3-プロ

パンジオールであるが、必要により1, 3-プロパンジオールと他の活性水素含有低分子化合物を併用することができる。

1, 3-プロパンジオールと必要により併用する他の活性水素含有低分子化合物は、ポリウレタンの製造に従来から使用されている公知のものがいずれも使用できるが、数平均分子量（末端基定量法による）が250以下のものが好ましい。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、シクロヘキサン-1, 4-ジオールなどの脂環族グリコール、キシリレングリコールなどの芳香族グリコールが挙げられる。

【0017】

1, 3-プロパンジオールまたはこれと他の活性水素含有低分子化合物の使用量は特に限定されないが、これらが熱可塑性ポリウレタン中に占める割合が1～30重量%となる量が好ましく、より好ましくは5～20重量%となる量である。これらの割合が少なすぎるとポリウレタンの硬度が低すぎ、多すぎると反発弾性率が低くなる。また、1, 3-プロパンジオールは、1, 3-プロパンジオールと他の活性水素含有低分子化合物の合計中に占める割合が30～100重量%、好ましくは65～100重量%である。1, 3-プロパンジオールの割合が30重量%未満ではポリウレタンの反発弾性率が低く、65重量%以上では高反発弾性率が得られるので好ましい。

【0018】

本発明で使用するポリイソシアネートとしては、従来公知のポリイソシアネートがいずれも使用でき、特に限定されない。例えば、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1, 5-オクチレ

ンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート；4，4′-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、水添トリレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4，4′-ジイソシアネートなどの脂環族イソシアネート；2，4-もしくは2，6-トリレンジイソシアネート（TDI）、4，4′-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、1，5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス（4-フェニルイソシアネート）チオホスフェート、トリジンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ジフェニルスルホンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネートなどが挙げられる。

【0019】

上記の各成分を反応させることによって本発明の熱可塑性ポリウレタンが得られるが、製造方法は従来公知のポリウレタンの製造方法が使用でき、特に限定されない。各成分の好ましい使用割合は下記の通りである。

全活性水素含有成分とポリイソシアネートとの比は、NCO／活性水素含有基（OHなど）の当量比で0.95～1.10の範囲であることが好ましい。また、1，3-プロパンジオールまたは1，3-プロパンジオールと他の活性水素含有低分子化合物の使用量は特に限定されないが、これらは全活性水素含有成分中1～30重量%の範囲であることが好ましく、更に好ましくは5～20重量%の範囲である。

【0020】

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、23℃での反発弾性率が50～90%であるものが好ましい。23℃での反発弾性率が50%未満では、ゴルフボールの飛びが悪く、90%以上では合成が困難である。また、本発明の熱可塑性ポリウレタンは、23℃の反発弾性率（Rb）率に対する0℃での反発弾性率の比（Rb（0℃）／Rb（23℃））が0.60以上のものが望ましい。0.60未満では、外気温が高いときと低いときで、ボールの飛距離、打球感が大きく異なってしまう。さらに、本発明の熱可塑性ポリウレタンのJIS K7311に従って

測定した硬度は、JIS A60～JIS D80の範囲のものが好ましい。

【0021】

本発明の熱可塑性ポリウレタンは、マルチピースゴルフのカバー材として使用されるが、コアと中間層とカバーからなるマルチピースゴルフボールの中間層形成材料としても使用することができる。

本発明の熱可塑性ポリウレタンをカバー用材料として使用する場合には、このポリウレタンを主成分とし、必要により他のポリマー成分を併用し、カバー形成材に従来から使用される着色剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、離型剤などの添加剤を配合した成形用組成物として使用される。

【0022】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」または「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

尚、強度特性および硬度はJIS K7311に従い、反発弾性はJIS K7311に従いリュプケ式試験装置でそれぞれ測定した。また、流動特性はJIS K7311に従い、高化式フローテスターにて1mm(径)×10mm(長さ)のノズル、荷重4.9MPa(50kgf/cm²)、昇温速度3℃/分の条件で測定した。

【0023】

(実施例1)

数平均分子量2000のポリブチレンアジペート1000部に、1,3-プロパンジオール124部および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート554部を均一に攪拌し、トレー中に注入して100℃で反応させた。得られた反応生成物を粉碎後、押出機を用いて200～230℃でペレット化し、熱可塑性ポリウレタン(U1)のペレットを得た。このポリウレタンを射出成形、押出成形などにより試験片に加工し(以下の実施例および比較例も同様)、硬度、強度特性(23℃)、流動特性および反発弾性(0℃、23℃)の測定結果を表1に示す。

【0024】

(実施例 2)

数平均分子量 1700 のポリテトラメチレンエーテルグリコール 1000 部に、1, 3-プロパンジオール 98 部および 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 487 部を均一に攪拌し、トレー中に注入して 100℃ で反応させ、実施例 1 と同様にしてペレット化熱可塑性ポリウレタン (U2) を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表 1 に示す。

【0025】

(実施例 3)

数平均分子量 2000 のポリε-カプロラクトンポリオール 1000 部に、1, 3-プロパンジオール 105 部および 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 490 部を均一に攪拌し、トレー中に注入して 100℃ で反応させ、実施例 1 と同様にしてペレット化熱可塑性ポリウレタン (U3) を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表 1 に示す。

【0026】

(実施例 4)

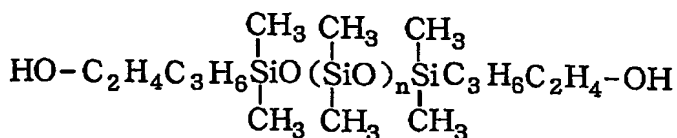
数平均分子量 2000 のヘキサメチレンカーボネート 1000 部に、1, 3-プロパンジオール 113 部および 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 515 部を均一に攪拌し、トレー中に注入して 100℃ で反応させ、実施例 1 と同様にしてペレット化熱可塑性ポリウレタン (U4) を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表 1 に示す。

【0027】

(実施例 5)

数平均分子量 3200 の下記構造のアルコール変性シロキサンオイル (KF-6002; 信越化学工業社製) と ε-カプロラクトンを共重合して得られる数平均分子量 5200 でシロキサン分 60% のエステル変性ポリシロキサンポリオール (S1) 1000 部と、数平均分子量 1700 のポリテトラメチレンエーテルグリコール 450 部に、1, 3-プロパンジオール 190 部および 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 827 部を均一に攪拌し、トレー中に注入して 100℃ で反応させ、実施例と同様にしてペレット化シリコーン変成熱可塑性ポ

リウレタン (U5) を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表1に示す。



(nはOH価が35となる数)

【0028】

(比較例1)

数平均分子量1700のポリテトラメチレンエーテルグリコール1000部に、1,4-ブタンジオール111部および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート474部を均一に攪拌し、トレー中に注入して100℃で反応させ、実施例1と同様にしてペレット化熱可塑性ポリウレタン (U6) を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表1に示す。

【0029】

(比較例2)

数平均分子量2000のポリブチレンアジペートポリオール1000部に、1,4-ブタンジオール153部および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート573部を均一に攪拌し、トレー中に注入して100℃で反応させ、実施例1と同様にしてペレット化熱可塑性ポリウレタン (U7) を得た。このポリウレタンの諸特性の測定結果を表1に示す。

【0030】

表 1

	PUの 種類	硬度 (JIS A)	M100 (MPa)	TB (MPa)	EB (%)	流動開 始点 (°C)	溶融粘度 (dPa・s : 210°C)	反発弾性 (%)		反発弾性比 ((1)/(2))
								(1) 0°C	(2) 23°C	
実施例 1	U1	90	7.9	40.2	407	191	1.9×10^4	42.4	60.2	0.70
実施例 2	U2	89	7.8	38.8	375	183	2.2×10^4	52.7	72.8	0.72
実施例 3	U3	88	7.2	41.0	402	186	1.7×10^4	44.3	62.5	0.71
実施例 4	U4	92	8.2	39.1	386	194	2.9×10^4	41.0	59.4	0.69
実施例 5	U5	86	7.1	18.7	352	203	6.1×10^4	62.7	76.6	0.82
比較例 1	U6	88	7.6	38.4	506	182	1.8×10^4	18.3	41.5	0.44
比較例 2	U7	92	7.8	45.5	452	198	4.1×10^4	14.5	36.5	0.40

(注)

PU: 熱可塑性ポリウレタン

M100: 100%モジュラス

TB: 引張り強さ

EB: 破断時の伸び

【0031】

表1の結果から、実施例1～5の1, 3-プロパンジオールを1～30%の範囲で含む熱可塑性ポリウレタン(U1～U5)では、反発弾性率が23°Cで50～90%であるとともに、0°Cでの反発弾性率が23°Cの反発弾性率の0.60倍以上であり、外気温の変化に影響されない高反発弾性率を有しており、ゴルフボールのカバー材として適切であることが分かる。一方、比較例1および2の1, 3-プロパンジオールを含まない熱可塑性ポリウレタン(U6、U7)では、23°Cでの反発弾性率が50%以下で小さいと共に、0°Cでの反発弾性率が23°Cにおける反発弾性率の0.60倍以下であって、外気温の変化に反発弾性値が大きく影響を受け、ゴルフボールのカバー材として不適切であることが分かる。

【0032】

【発明の効果】

以上の本発明によれば、ゴルフボールのカバー材に用いられる、高反発弾性率を有し、反発弾性率が外気温に左右されない（温度変化による反発弾性の変化が少ない）熱可塑性ポリウレタンが提供される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高反発弾性を有し、温度変化による反発弾性率の変化が小さいゴルフボールカバー材用ポリウレタンを提供すること。

【解決手段】 (A) 高分子ポリオール、(B) 1, 3-プロパンジオールおよび(C) ポリイソシアネートを反応させて得られるポリウレタンであって、(B) 1, 3-プロパンジオールがポリウレタン中に占める割合が1~30重量%であることを特徴とするゴルフボールカバー材用熱可塑性ポリウレタン。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-017254
受付番号	50300122128
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 1月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 1月27日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 0 1 7 2 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 8 2 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号

氏 名 大日精化工業株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 1 7 2 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 8 2 5 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋馬喰町 1 丁目 7 番 6 号

氏 名

浮間合成株式会社